



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0146894
(43) 공개일자 2021년12월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) C08L 83/04 (2006.01)
C09D 161/20 (2006.01) C09D 171/12 (2006.01)
C09J 7/40 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/04 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7027919
- (22) 출원일자(국제) 2020년03월19일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2021년08월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/012201
- (87) 국제공개번호 WO 2020/196222
국제공개일자 2020년10월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-059112 2019년03월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
린텍 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23
- (72) 발명자
구로카와 아츠시
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23 린텍 가부시
킴가이샤 나이
엔도 유키
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23 린텍 가부시
킴가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

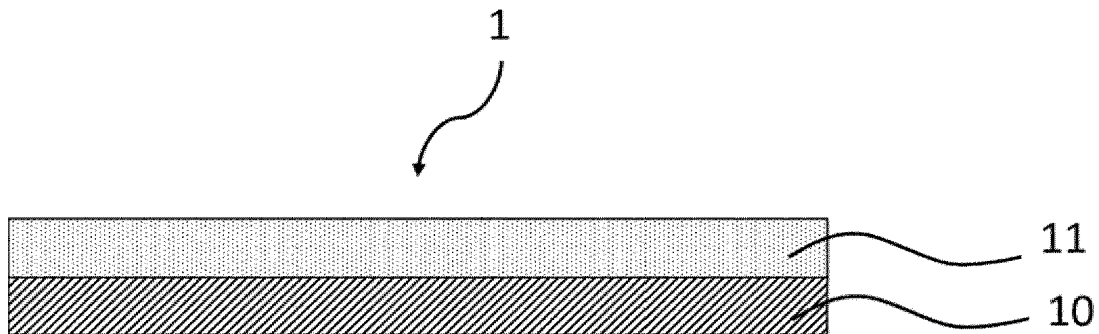
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **박리 시트**

(57) 요약

기재 및 박리층을 갖는 박리 시트로서, 상기 박리층이, 페녹시 수지 (A) 와, 아미노 수지 (B) 와, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하는 박리제 조성물의 경화물을 함유하는 박리 시트이다. 내유기 용제성이 우수함과 함께 적당한 박리력을 부여하는 것이 가능하며, 또한, 내결성이 우수한 박리층을 갖는 박리 시트가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 161/20 (2013.01)

C09D 171/12 (2013.01)

C09J 7/401 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기재 및 박리층을 갖는 박리 시트로서,

상기 박리층이, 페녹시 수지 (A) 와, 아미노 수지 (B) 와, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하는 박리제 조성물의 경화물을 함유하는, 박리 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박리제 조성물에 있어서의, 페녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 의 함유량이, 질량 비율로 (A) : (B) = 15 : 85 ~ 90 : 10 인, 박리 시트.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 박리제 조성물에 있어서의, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 의 함유량이, 페녹시 수지 (A) 및 아미노 수지 (B) 의 합계 100 질량부에 대해서 0.1 ~ 10 질량부인, 박리 시트.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

페녹시 수지 (A) 는, 유리 전이 온도가 60 ~ 160 °C 인, 박리 시트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교성 관능기 함유 실리콘 화합물 (C) 가 함유하는 가교성 관능기는 수산기인, 박리 시트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교성 관능기 함유 실리콘 화합물 (C) 는, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 폴리에테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 및, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는, 박리 시트.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

점착제층을 상기 박리층에 접부하고, 당해 점착제층으로부터 박리할 때의 박리력이 6,000 mN/20 mm 이하인, 박리 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박리 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 박리 시트는, 예를 들어, 종이, 플라스틱 필름 또는 폴리에틸렌라미네이트지 등의 기재와, 기재 상

에 형성된 박리층을 갖는다. 박리층은, 예를 들어, 반응성 화합물을 함유하는 박리제 조성물을 기재 상에 도포하여 경화시킴으로써 형성된다.

[0003] 박리 시트는, 예를 들어, 점착 시트 등이 갖는 점착제층의 보호용 시트, 수지 시트 제작용 공정 필름, 세라믹 그린 시트 성막용 공정 필름, 및 합성 피혁 제조용 공정 필름으로서 폭 넓게 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 박리 시트는, 그 박리층 상에 유기 용제를 함유한 도포액을 도포하고, 도포액의 층을 고온에서 건조시키는 양태에서 자주 사용된다. 이와 같은 용도에서는, 박리 시트의 박리층은 내용제성과 내열성을 겸비하고 있을 필요가 있다. 최근, 박리 시트에 도포되는 도포제에 있어서, 다양한 성분이 채용되는 경우가 증가되고, 또, 도포제의 안정성을 위해서 고극성의 유기 용매나 고비점의 유기 용매가 사용되는 경우가 많아졌다. 이 때문에, 박리층에는 더욱 향상된 유기 용제 내성이 요구되게 되었다.

[0005] 이 요청에 부응하기 위해서 박리층의 가교도를 높이면, 박리 시트의 컬이 커져, 박리 시트의 작업 적성이나, 박리 시트를 사용하여 제조된 제품의 형상 안정성이 손상된다는 문제가 발생하는 경우가 있었다.

[0006] 예를 들어, 특허 문헌 1 에는, 폴리올레핀, 1 분자 중에 이소시아네이트기를 3 개 이상 갖는 이소시아네이트, 및 폴리올레핀 폴리올을 적어도 함유하는 박리제 조성물로 형성된 박리층을 갖는 박리 시트에 대해서 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) (특허 문헌 1) 일본 공개특허공보 2011-52207호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 일반적으로, 박리 시트의 박리력의 바람직한 값은, 적용되는 용도나 적층하는 대상물의 종류에 따라서 다양하고, 예를 들어, 박리시의 박리 조작성 용이하게 하기 위해서는, 보다 낮은 박리력이 요망된다. 그 한편으로, 적층되는 대상물의 유지성 (탈락 내성) 이 우선되는 경우에는 박리력이 높은 편이 바람직하기 때문에, 박리력이 극단적으로 지나치게 낮지 않고, 적당한 박리력을 갖는 박리 시트도 요구된다. 요컨대, 박리 시트를 사용하여 제조되는 제품을, 그 이용 형태에 맞는 박리력에 적합하게 할 수 있는 박리제 조성물을 설계할 수 있도록 하는 것이 요구되고 있다.

[0009] 또, 박리 시트에 컬을 발생시킬 우려가 있다. 따라서, 박리 시트에는, 적당한 박리성에 더하여, 박리 시트가 컬되는 것을 억제할 수 있는 (요컨대, 양호한 내컬성을 나타내는) 것도 요구된다.

[0010] 그래서, 본 발명은, 내유기 용제성이 우수함과 함께 박리층에 적당한 박리력을 부여하는 것이 가능하며, 또한, 내컬성이 우수한 박리층을 갖는 박리 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 페녹시 수지 (A) 와, 아미노 수지 (B) 와, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하는 박리제 조성물로 형성된 박리층을 갖는 박리 시트가, 상기한 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내었다.

[0012] 즉, 본 발명은, 아래의 [1] ~ [7] 에 관한 것이다.

[0013] [1] 기재 및 박리층을 갖는 박리 시트로서,

[0014] 상기 박리층이, 페녹시 수지 (A) 와, 아미노 수지 (B) 와, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하는 박리제 조성물의 경화물을 함유하는, 박리 시트.

[0015] [2] 상기 박리제 조성물에 있어서의, 페녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 의 함유량이, 질량 비율로 (A) : (B) = 15 : 85 ~ 90 : 10 인, 상기 [1] 에 기재된 박리 시트.

[0016] [3] 상기 박리제 조성물에 있어서의, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 의 함유량이, 페녹시 수지 (A) 및 아미노 수지 (B) 의 합계 100 질량부에 대해서 0.1 ~ 10 질량부인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 박리

시트.

- [0017] [4] 페녹시 수지 (A) 는, 유리 전이 온도가 60 ~ 160 °C 인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 박리 시트.
- [0018] [5] 가교성 관능기 함유 실리콘 화합물 (C) 가 함유하는 가교성 관능기는 수산기인, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 박리 시트.
- [0019] [6] 가교성 관능기 함유 실리콘 화합물 (C) 는, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 폴리에테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 및, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 박리 시트.
- [0020] [7] 점착제층을 상기 박리층에 접부하고, 당해 점착제층으로부터 박리할 때의 박리력이 6,000 mN/20 mm 이하인, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 박리 시트.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 의하면, 내유기 용제성이 우수함과 함께 적당한 박리력을 부여하는 것이 가능하며, 또한, 내켈성까지 우수한 박리층을 갖는 박리 시트를 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1 은, 본 발명의 일 양태의 박리 시트의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 명세서에 있어서, 「고형분」이란, 박리제 조성물에 함유되는 성분 중, 용매를 제외한 성분을 가리킨다.
- [0024] 또, 본 명세서 중, 박리 시트를 적층한 대상물로부터, 당해 박리 시트의 박리 조작을 행할 때까지의 대상물의 유지성을 「탈락 내성」이라고도 한다.
- [0025] 또, 본 명세서 중, 바람직한 수치 범위 (예를 들어, 함유량 등의 범위) 에 대해서, 단계적으로 기재된 하한치 및 상한치는, 각각 독립적으로 조합할 수 있다. 예를 들어, 「바람직하게는 10 이상, 보다 바람직하게는 30 이상, 더욱 바람직하게는 40 이상이고, 그리고, 바람직하게는 90 이하, 보다 바람직하게는 80 이하, 더욱 바람직하게는 70 이하이다」라는 기재로부터, 적합 범위로서, 예를 들어, 「10 이상 70 이하」, 「30 이상 70 이하」, 「40 이상 80 이하」와 같은 각각 독립적으로 선택한 하한치와 상한치를 조합한 범위를 선택할 수도 있다.
또, 동일한 기재로부터, 예를 들어, 간단히, 「40 이상」 또는 「70 이하」와 같은 하한치 또는 상한치의 일방을 규정한 범위를 선택할 수도 있다. 또, 예를 들어, 「바람직하게는 10 이상 90 이하, 보다 바람직하게는 30 이상 80 이하, 더욱 바람직하게는 40 이상 70 이하이다」, 「바람직하게는 10 ~ 90, 보다 바람직하게는 30 ~ 80, 더욱 바람직하게는 40 ~ 70 이다」와 같은 기재에서 선택 가능한 적합 범위에 대해서도 동일하다. 또한, 본 명세서 중, 수치 범위의 기재에 있어서, 예를 들어, 「10 ~ 90」이라는 기재는 「10 이상 90 이하」와 동일한 의미이다.

- [0026] [박리 시트의 구성]

- [0027] 본 발명의 박리 시트는, 기재와, 그 기재 상에 형성한 박리층을 갖는다.
- [0028] 도 1 은, 본 발명의 일 양태의 박리 시트를 나타내는 개략 단면도이다. 박리 시트 (1) 는, 기재 (10) 와 그 기재 (10) 상에 형성된 박리층 (11) 을 갖는다. 박리층 (11) 은, 페녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 를 바인더 성분으로서 함유하고, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 이형 성분으로서 함유하는 박리제 조성물의 경화물의 층이다.
- [0029] 또, 본 발명의 일 양태에 있어서, 박리 시트는, 기재 (10) 의 양면에 박리층을 갖는 것이어도 된다 (도시 생략). 이 경우, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 복수 존재하는 박리층 중 적어도 1 층이 박리층 (11) 이면 되고, 박리층 (11) 이 복수 존재하는 경우, 각 박리층 (11) 을 형성하는 박리제 조성물의 조성은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0030] 또한, 상기 각 양태는, 기재 (10) 와 박리층 (11) 만으로 이루어지는 양태여도 되고, 또, 기재 (10) 와 박리층 (11) 사이에는, 도시되지 않은 접착 용이층, 대전 방지층 등의 다른 층이 형성되어 있어도 된다.

- [0031] 이하, 본 발명의 박리 시트를 구성하는 박리층과 기재에 대해서 설명한다.
- [0032] <박리층>
- [0033] 본 발명의 박리 시트가 갖는 박리층은, 폐녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 를 바인더 성분으로서 함유하고, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 이형 성분으로서 함유하는 박리제 조성물로 형성할 수 있는 경화물의 층이다.
- [0034] 이하, 박리층의 형성 재료인 박리제 조성물에 대해서 설명한다.
- [0035] 또한, 이후의 기재에 있어서, 「박리제 조성물 중의 각 성분의 함유량」은, 「당해 박리제 조성물로 형성된 박리층 중의 각 성분의 함유량」으로 간주할 수도 있다. 또, 당해 함유량은, 각 성분을 배합할 때의 배합량으로부터 산출되는 값으로 간주할 수도 있다.
- [0036] 또, 본 명세서 중, 각 성분의 함유량 및 합계 함유량 그리고 각 성분의 비율에 관련된 값은, 모두 고형분 환산의 값을 가리킨다.
- [0037] (박리제 조성물)
- [0038] 박리제 조성물은, 폐녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 를 바인더 성분으로서 함유하고, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 이형 성분으로서 함유한다.
- [0039] 또한, 이후의 설명에서는, 「가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C)」를 「실리콘 화합물 (C)」로 약기하는 경우도 있다.
- [0040] 본 발명자들은, 실리콘계 박리제 조성물 이외의 박리제 조성물을 사용한 박리층의 처방에 대해서, 상기 과제를 해결할 수 있는 처방을 알아내기 위해서 여러 가지 검토를 행하였다. 그 결과, 전술한 요건을 만족하는 박리제 조성물을 사용한 박리층의 처방이, 유효한 처방인 것을 알아내고, 본 발명에 이르렀다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 양태에 있어서, 박리제 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상기 서술한 폐녹시 수지 (A), 아미노 수지 (B) 및 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다.
- [0042] 이하, 박리제 조성물에 함유되는 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0043] (폐녹시 수지 (A))
- [0044] 박리제 조성물은 폐녹시 수지 (A) 를 함유한다. 박리제 조성물이, 후술하는 아미노 수지 (B) 및 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 와 함께, 폐녹시 수지 (A) 를 함유함으로써, 폭 넓은 용도에 대응할 수 있도록 박리력을 제어하는 것이 가능하다. 또, 폐녹시 수지가 그 골격에 방향 고리를 갖는 점에서, 가교도를 높이지 않아도 강직한 경화물을 형성할 수 있게 된다. 이 때문에, 내용제성과 저결성을 겸비한 박리제 조성물의 설계가 가능해진다.
- [0045] 본 명세서에 있어서, 「폐녹시 수지」란, 예를 들어, 비스페놀 화합물 등의 페놀 화합물과, 에피클로르하이드린 등의 에피할로하이드린 또는 에폭시 화합물의 반응물인 열가소성 수지를 포함한다.
- [0046] 폐녹시 수지 (A) 로는, 예를 들어, 비스페놀 A 유래의 구조, 비스페놀 F 유래의 구조, 비스페놀 S 유래의 구조, 비스페놀아세토펜 유래의 구조, 비페놀 구조, 비페닐 구조, 트리페닐메탄 구조, 노볼락 구조, 플루오렌 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 노르보르넨 구조, 나프탈렌 구조, 안트라센 구조, 아다만탄 구조, 테르펜 구조, 시클로헥산 구조, 및 트리메틸시클로헥산 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 구조를 갖는 폐녹시 수지를 들 수 있다.
- [0047] 또, 폐녹시 수지가 갖는 말단 관능기는, 페놀성 수산기, 에폭시기 등의 어느 관능기여도 된다.
- [0048] 폐녹시 수지 (A) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 얻어지는 박리 시트의 내열성 향상의 관점에서, 바람직하게는 60 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 65 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 70 ℃ 이상, 보다 더 바람직하게는 80 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 110 ℃ 이상, 가장 바람직하게는 140 ℃ 이상이다. 당해 유리 전이 온도 (Tg) 의 상한치는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 바람직하게는 160 ℃ 이다. 당해 유리 전이 온도 (Tg) 는, 예를 들어, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해서 측정된다. 폐녹시 수지 (A) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 예를 들어, 폐녹시 수지의 주골격, 폐녹시 수지에 함유되는 원소의 종류,

폐녹시 수지의 주골격에 결합하는 기의 종류나 구조 등을 선택함으로써 조정할 수 있다.

- [0049] 또, 폐녹시 수지 (A) 의 수 평균 분자량 (Mn) 은, 바람직하게는 5,000 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 7,000 ~ 25,000, 더욱 바람직하게는 9,000 ~ 20,000 이다. 당해 수 평균 분자량 (Mn) 은, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 에 의해서 측정되는 폴리스티렌 환산의 값을 의미한다.
- [0050] 폐녹시 수지 (A) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0051] (아미노 수지 (B))
- [0052] 상기 박리제 조성물은, 아미노 수지 (B) 를 함유한다. 본 명세서에 있어서, 「아미노 수지」란, 예를 들어, 멜라민, 요소, 아닐린, 구아나민 등의 아미노기를 갖는 화합물과, 포름알데히드, 아세트알데히드 등의 알데히드와의 반응에 의해서 얻어지는 화합물의 총칭을 가리킨다.
- [0053] 아미노 수지로는, 멜라민 수지 ; 요소 수지 (우레아 수지와 동일.) ; 아닐린 수지 ; 구아나민 수지 ; 등을 들 수 있다. 이 중에서는, 박리제 조성물의 경화성 및 얻어지는 박리층의 내용제성 향상의 관점에서, 멜라민 수지가 바람직하다.
- [0054] 멜라민 수지로는, 바람직하게는 메틸올화멜라민 수지, 이미노메틸올화멜라민 수지, 메틸화멜라민 수지, 에틸화멜라민 수지, 프로필화멜라민 수지, 부틸화멜라민 수지, 헥실화멜라민 수지 및 옥틸화멜라민 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상, 보다 바람직하게는 메틸올화멜라민 수지, 이미노메틸올화멜라민 수지 및 메틸화멜라민 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있다. 이 중에서도, 박리성 조성물의 저온 경화성의 관점에서, 메틸화멜라민 수지가 더욱 바람직하다. 아미노 수지 (B) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0055] (폐녹시 수지 (A) 및 아미노 수지 (B) 의 함유량 및 함유 비율)
- [0056] 상기 박리제 조성물 중에 있어서의 폐녹시 수지 (A) 및 아미노 화합물 (B) 의 합계 함유량은, 박리제 조성물 중의 바인더 성분이 지나치게 적어지는 것을 방지하는 관점에서, 박리제 조성물의 전체량 (100 질량%) 기준으로, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0057] 폐녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 의 함유 비율 (A/B) 은, 질량비로, 바람직하게는 15/85 ~ 90/10 이다. A/B 가 90/10 이하이면, 아미노 수지 (B) 가 충분히 존재하는 점에서, 양호한 내용제성을 확보하기 쉬워진다. 또, A/B 가 15/85 이상이면, 과잉된 축합 반응에서 기인한다고 추측되는 결의 발생을 보다 방지하기 쉬워진다. A/B 는, 결의 발생을 더욱 방지하기 쉽게 하는 관점에서, 보다 바람직하게는 17/83 ~ 85/15, 더욱 바람직하게는 20/80 ~ 83/17, 보다 더 바람직하게는 20/80 ~ 80/20 이다.
- [0058] (가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C))
- [0059] 본 발명에서는, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 사용한다.
- [0060] 본 명세서에 있어서, 「가교성 관능기」란, 폐녹시 수지 (A) 및 멜라민 화합물 (B) 와 반응하는 관능기를 의미한다.
- [0061] 실리콘 화합물 (C) 가 갖는 가교성 관능기는, 폐녹시 수지 (A) 및 멜라민 화합물 (B) 와의 관계에서 선택된다.
- [0062] 실리콘 화합물 (C) 가 갖는 가교성 관능기로는, 예를 들어, 수산기, 카르복실기, 에폭시기, 아미노기, 이소시아네이트기, 티올기, 및 비닐기 등을 들 수 있다.
- [0063] 이 중에서도, 폐녹시 수지 (A) 및 멜라민 화합물 (B) 와의 반응성을 보다 양호한 것으로 하는 관점에서, 가교성 관능기는, 수산기인 것이 바람직하다.
- [0064] 또, 실리콘 화합물 (C) 는, 가교성 관능기를 적어도 1 개 갖고 있으면 되지만, 가교성 관능기를 2 개 이상 갖는 것이 바람직하다. 실리콘 화합물 (C) 가 가교성 관능기를 2 개 이상 갖는 경우, 이들 관능기는 서로 동일해도 되고 상이해도 되지만, 서로 동일한 것이 바람직하다.
- [0065] 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 로는, 폴리실록산의 양 말단, 편 말단 또는 알킬기 등의 측사슬을 다른 관능기로 치환한, 변성 폴리실록산을 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리실록산의 양 말단, 편 말단 또는 알킬기 등의 측사슬을 다른 관능기로 치환한, 폴리에테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리실록산, 카르비놀 변성 폴리실록산, 아미노

변성 폴리실록산, 에폭시 변성 폴리실록산, 카르복실기 변성 폴리실록산, 메르캅토기 변성 폴리실록산 등을 들 수 있다.

- [0066] 보다 바람직하게는 폴리디메틸실록산의 양 말단, 편 말단 또는 측사슬의 메틸기를 다른 관능기로 치환한, 폴리에테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 카르비놀 변성 폴리디메틸실록산, 아미노 변성 폴리디메틸실록산, 에폭시 변성 폴리디메틸실록산, 카르복실기 변성 폴리디메틸실록산, 메르캅토기 변성 폴리디메틸실록산 등의 변성 폴리디메틸실록산을 들 수 있다.
- [0067] 페녹시 수지 (A) 및 멜라민 화합물 (B) 와의 반응성을 보다 양호한 것으로 하는 관점에서, 폴리에테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 카르비놀 변성 폴리디메틸실록산이 바람직하다. 또, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0068] 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 로서, 시판품을 사용할 수도 있고, 예를 들어, 상품명 「BYK-370」, 「BYK-375」, 「BYK-377」 (이상, 빅케미·재팬 주식회사 제조), 상품명 「X-22-4015」, 「X-22-3701E」, 「X-22-3710」, 「X-22-162C」, 「X-22-4039」, 「KF-6000」, 「KF-6001」, 「KF-6002」, 「KF-6003」 (이상, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 등을 사용할 수 있다.
- [0069] 페녹시 수지 (A) 및 멜라민 화합물 (B) 에 추가하여, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유함으로써, 박리제 조성물을 가열하거나 하여 반응시키면, 바인더 수지 성분인 페녹시 수지 (A) 및 멜라민 화합물 (B) 와, 실리콘 화합물 (C) 의 가교성 관능기가 반응하고, 얻어진 박리층 내에 실리콘 화합물 (C) 가 고정된다. 그리고, 박리층 내에 고정된 실리콘 화합물 (C) 의 폴리실록산 골격 부분이 이형 성분으로서 기능함으로써, 박리층에 적당한 박리력을 부여함과 함께, 실리콘 화합물 (C) 가 박리층으로부터 박리층에 접하는 다른 부재로 이행하는 것이 억제되는 것으로 생각된다.
- [0070] 박리제 조성물에 있어서의 실리콘 화합물 (C) 의 함유량은, 페녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 의 합계 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 8 질량부, 더욱 바람직하게는 0.7 ~ 7.5 질량부, 보다 더 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 질량부이다. 실리콘 화합물 (C) 의 상기 함유량이, 0.1 질량부 이상이면 박리층에 적당한 박리력을 부여하기 쉬워지고, 10 질량부 이하이면 박리층으로부터의 실리콘의 이행을 확실하게 방지하면서, 실리콘 화합물 (C) 가 과잉으로 소비되는 것을 회피할 수 있다.
- [0071] (산 촉매)
- [0072] 상기 박리제 조성물은, 추가로 산 촉매를 함유하고 있어도 된다. 산 촉매를 사용함으로써, 페녹시 수지 (A) 및 아미노 수지 (B) 와, 실리콘 화합물 (C) 의 가교 반응성을 향상시켜, 박리층의 박리력의 시간 경과적 안정성을 보다 향상시키기 쉬워진다.
- [0073] 산 촉매로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 p-톨루엔술포산, 메탄술포산, 및 알킬인산에스테르 등의 유기계의 산 촉매가 바람직하다.
- [0074] 상기 산 촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0075] 산 촉매의 사용량은, 페녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 의 합계량 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.1 ~ 15 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 5 질량부이다.
- [0076] (그 밖의 첨가제)
- [0077] 상기 박리제 조성물은, 필요에 따라서, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상기 서술한 페녹시 수지 (A), 아미노 수지 (B), 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C), 및, 산 촉매 이외에, 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- [0078] 이와 같은 첨가제로는, 예를 들어, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 무기 또는 유기 필러, 대전 방지제, 계면 활성제, 광 개시제, 광 안정제 등의 각종 첨가제를 들 수 있다.
- [0079] (가교성 관능기를 갖지 않는 실리콘 화합물)
- [0080] 상기 박리제 조성물은, 가교성 관능기를 갖지 않는 실리콘 화합물을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

- [0081] 가교성 관능기를 갖지 않는 실리콘 화합물을 함유하는 박리제 조성물로 형성된 박리층을 갖는 박리 시트를 전자 재료 용도에서 사용하면, 실리콘 화합물이 전자 부품으로 이행하여, 전자 부품의 부식이나 오작동의 원인이 되는 경우가 있기 때문이다.
- [0082] 상기 박리제 조성물 중의 가교성 관능기를 갖지 않는 실리콘 화합물의 함유량은, 박리제 조성물의 전체량 (100 질량%) 기준으로, 바람직하게는 5.0 질량% 미만, 보다 바람직하게는 2.0 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.1 질량% 미만, 특히 바람직하게는 0.01 질량% 미만이다.
- [0083] (이소시아네이트 화합물)
- [0084] 상기 박리제 조성물은, 내용제성의 관점에서, 이소시아네이트 화합물을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 박리제 조성물 중의 이소시아네이트 화합물의 함유량은, 박리제 조성물의 전체량 (고형분 100 질량%) 기준으로, 바람직하게는 1.0 질량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 질량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.001 질량% 미만이다.
- [0086] (희석 용매)
- [0087] 기재에 대한 도포성을 향상시키는 관점에서, 상기 박리제 조성물은, 상기 서술한 각 성분에 희석 용매를 첨가하여, 용액의 형태로 해도 된다.
- [0088] 희석 용매는, 상기 서술한 폐녹시 수지 (A), 아미노 수지 (B), 및, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) (이하, 「성분 (A), (B) 및 (C)」라고 하는 경우도 있다) 의 용해성이 양호한 유기 용제 중에서 선택된다.
- [0089] 이와 같은 유기 용제로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 헵탄, 옥탄, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 이소부탄올, n-부탄올, 아세트산에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0090] 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0091] 또한, 희석 용매로서 사용하는 유기 용제는, 상기 서술한 성분 (A), (B) 및 (C) 의 합성시에 사용된 유기 용제를 그대로 사용해도 되고, 박리제 조성물을 균일하게 도포할 수 있도록, 상기 서술한 성분 (A), (B) 및 (C) 의 합성시에 사용된 유기 용제 및/또는 그 이외의 1 종 이상의 유기 용제를 첨가해도 된다.
- [0092] 희석 용매의 양은, 박리제 조성물이 도포시에 적당한 점도를 갖는 양이 되도록 적절히 선정하면 된다. 구체적으로는, 박리제 조성물의 용액에 함유되는 고형분 농도가, 바람직하게는 0.1 ~ 15 질량%, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 10 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 5 질량% 의 범위가 되도록, 희석 용매의 사용량이 조정된다.
- [0093] <박리층의 두께>
- [0094] 박리층의 두께는, 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 25 ~ 1,000 nm 이면 되고, 바람직하게는 50 ~ 500 nm 이다. 박리층의 두께가 25 nm 이상이면, 도포망의 불균일에 의한 박리력의 편차를 억제할 수 있다. 또, 박리층의 두께가 1,000 nm 이하이면, 박리제 조성물의 도포망의 경화성을 양호하게 할 수 있다.
- [0095] 박리층의 두께는, 예를 들어, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해서 측정된다.
- [0096] <기재>
- [0097] 본 발명의 박리 시트에 사용하는 기재로는, 예를 들어, 상질지, 클레이 코트지, 캐스트 코트지, 크라프트지 등의 지류, 이들 종이에 폴리에틸렌 수지 등의 열가소성 수지를 라미네이트한 라미네이트지, 합성지 등의 지재(紙材) 시트, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지 등의 폴리올레핀 수지 ; 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르 수지 ; 폴리에테르이미드 수지 ; 아세테이트 수지 ; 폴리스티렌 수지 ; 염화비닐 수지 등의 합성 수지의 시트 등을 들 수 있다.
- [0098] 기재는, 단층이어도 되고, 동종 또는 이종의 2 층 이상의 다층이어도 된다.
- [0099] 기재의 두께는, 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 10 ~ 300 μm 이면 되고, 바람직하게는 20 ~ 200 μm 이다. 기재의 두께가 10 ~ 300 μm 이면, 예를 들어, 박리 시트를 사용한 점착 시트 등에, 인쇄, 재단, 첩부 등의 가공을 실시하기에 적절한 탄성이나 강도를 부여할 수 있다.
- [0100] 또, 기재로서 합성 수지를 사용하는 경우, 기재의 박리층을 형성하는 표면에는, 기재와 박리층의 밀착성을 향상

시키기 위해서, 원하는 바에 따라서 산화법이나 요철화법 등의 방법에 의해서 표면 처리를 실시할 수 있다.

- [0101] 산화법으로는, 예를 들어, 코로나 방전 표면 처리, 크롬산 표면 처리 (습식), 화염 표면 처리, 열풍 표면 처리, 오존·자외선 조사 표면 처리 등을 들 수 있다. 또, 요철화법으로는, 예를 들어, 샌드 블라스트법, 용제 처리법 등을 들 수 있다. 이들 표면 처리법은, 기재의 종류에 따라서 적절히 선정되지만, 일반적으로는, 코로나 방전 표면 처리법이 효과 및 조작성의 관점에서, 바람직하게 사용된다. 또, 프라이머 처리를 실시할 수도 있다.
- [0102] 본 발명의 박리 시트의, 박리층측의 면에 엠보싱 가공 등이 실시되어, 박리 시트의 표면에 요철이 형성되어도 된다.
- [0103] 또, 본 발명의 박리 시트는, 기재와 박리층 사이에, 접착 용이층, 대전 방지층 등의 다른 층이 형성되어 있어도 된다. 박리 시트가 접착 용이층을 구비함으로써, 박리 시트로부터의 박리층의 탈락을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0104] 접착 용이층은, 통상적으로, 기재에 있어서의 박리층측의 면 상에 접착 용이 코트제를 도포하여 형성된다. 접착 용이 코트제로는, 예를 들어, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 멜라민계 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 카르보디이미드기 함유 수지, 에폭시기 함유 수지, 이소시아네이트 함유 수지 및 이것들의 공중합체, 및 천연 고무나 합성 고무를 주성분으로 하는 코트제 등을 들 수 있다.
- [0105] 이들 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 상이한 2 종을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 기재 표면에 대한 접착 용이 코트제의 도포성, 및 기재와 접착 용이층의 밀착성을 향상시키기 위해서, 기재에 있어서의 접착 용이 코트제를 도포하는 면에 대해서, 화학 처리, 방전 처리 등의 표면 처리를 행해도 된다.
- [0106] 접착 용이층의 두께는, 50 mm 이상인 것이 바람직하고, 100 mm 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 당해 두께는, 5 μm 이하인 것이 바람직하고, 1 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 당해 두께가 50 mm 이상임으로써, 접착 용이층의 효과를 양호하게 얻을 수 있다. 또, 당해 두께가 5 μm 이하임으로써, 접착 용이층의 기재와는 반대측의 면의 미끄럼성이 양호한 것이 되어, 접착 용이층 상에 박리제 조성물을 도포하는 작업성이 양호해진다.
- [0107] [박리 시트의 물성]
- [0108] <박리력>
- [0109] 일반적으로 박리 시트의 박리력의 바람직한 값은, 적용되는 용도나 적층하는 대상물의 종류에 따라서 다양하고, 박리시의 박리 조작이 스무드해지도록 낮은 박리력이 바람직한 경우가 있거나, 박리 조작할 때까지의 대상물의 유지성을 향상시키기 위해서 높은 박리력이 바람직한 경우가 있기도 한다.
- [0110] 본 발명의 박리 시트에 사용되는 박리제 조성물은, 낮은 박리력에도 높은 박리력에도 대응할 수 있고, 박리 시트에 적절한 박리력을 부여할 수 있다. 예를 들어, 박리층에 함유되는 경화물이 되는 박리제 조성물의, 페녹시 수지 (A) 및 아미노 수지 (B) 의 함유 비율을 변경하거나, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 의 함유량이나 종류를 변경함으로써, 내용제성을 향상시켜, 쉼의 발생을 방지하면서, 박리력을 여러 가지 값으로 설정할 수 있다.
- [0111] 상기 박리 시트가 나타내는 박리층의 박리력은, 바람직하게는 6,000 mN/20 mm 이하, 보다 바람직하게는 5,500 mN/20 mm 이하, 더욱 바람직하게는 5,000 mN/20 mm 이하이고, 또, 바람직하게는 50 mN/20 mm 이상, 보다 바람직하게는 90 mN/20 mm 이상, 더욱 바람직하게는 100 mN/20 mm 이상, 보다 더 바람직하게는 300 mN/20 mm 이상, 특히 바람직하게는 500 mN/20 mm 이상이다.
- [0112] 또한, 박리 시트의 박리력은, 적층되는 대상물에 따라서 상이하기 때문에, 그 평가 방법은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해서 행해지는 것으로 한다.
- [0113] [박리 시트의 용도]
- [0114] 본 발명의 박리 시트는, 점착 시트 등의 각종 점착체의 보호 시트로서 사용 가능하고, 예를 들어, 기재와, 기재의 일면에 형성되는 점착체층을 구비하는 점착 시트의 점착체층측의 면에 첩부하여 사용된다. 또, 각종 수지 시트, 세라믹 그린 시트, 합성 피혁, 각종 복합 재료 등을 제작할 때의 공정 필름으로도 사용 가능하다. 공정 필름으로서 사용하는 경우에는, 박리 시트의 박리층측의 면에 수지, 세라믹 슬러리 등을 유연, 도포하거나 하여 형성한 각종 시트 재료를 박리 시트로부터 박리하는 공정에서 사용한다. 또, 본 발명의 박리 시트

는, 박리층이 비실리콘계 박리제 조성물에 의해서 형성되어 있는 점에서, 전자 기기용으로도 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 릴레이, 각종 스위치, 커넥터, 모터, 하드 디스크 등의 전자 부품의 제조 공정에 있어서, 전자 부품의 조립시의 임시 고정이나 부품의 내용 표시 등의 접착 시트용의 박리 시트로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0115] [박리 시트의 제조 방법]

[0116] 본 발명의 박리 시트는, 예를 들어, 기재의 적어도 일방의 면 상에, 박리제 조성물을 도포하고, 가열 처리하여, 페녹시 수지 (A), 아미노 수지 (B), 및, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 반응시키고, 박리층으로서의 경화물을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0117] 박리제 조성물은, 상기 서술한 바와 같이, 희석 용매에 의해서 희석된 용액의 형태여도 된다.

[0118] 가열 처리 온도는, 100 ~ 170 °C 가 바람직하고, 130 ~ 160 °C 가 보다 바람직하다. 또, 가열 처리 시간은, 특별히 제한은 없지만, 30 초 ~ 5 분간이 바람직하다.

[0119] 박리제 조성물의 도포 방법으로는, 예를 들어, 그라비아 코트법, 바 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 에어 나이프 코트법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 게이트 롤 코트법, 다이 코트법 등을 들 수 있다.

[0120] 박리제 조성물의 도포 두께는, 바람직하게는, 얻어지는 박리층의 두께가, 상기 서술한 범위가 되도록 조정된다.

[0121] 실시예

[0122] 본 발명에 대해서, 아래의 실시예에 의해서 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 아래의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0123] 아래의 실시예 및 비교예에 있어서의 물성값은, 아래의 방법에 의해서 측정된 값이다.

[0124] [박리층의 두께]

[0125] 박리층의 두께는, 분광 엘립소미터 (J·A·울람·재팬 주식회사 제조, 상품명 : 분광 엘립소메트리 2000U) 를 사용하여 측정하였다.

[0126] [유리 전이 온도 (Tg)]

[0127] 페녹시 수지의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 시차 주사 열량 측정 장치 (티·에이·인스트루먼트·재팬 주식회사 제조, 제품명 「DSC Q2000」) 를 사용하여, 30 °C 부터 200 °C 까지, 승온 속도 10 °C/분으로 승온하여 측정하였다.

[0128] [실시예 및 비교예]

[0129] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3 의 박리 시트를, 아래의 순서로 제작하였다. 또한, 아래의 설명에 있어서, 특별히 언급하지 않는 한, 「질량부」의 값은 고형분 환산에 의한 값이다.

[0130] <실시예 1>

[0131] 페녹시 수지 (A) 로서, 미츠비시 케미칼 주식회사 제조, 제품명 : YX7200B35 (Tg : 150 °C, 에폭시 당량 : 3,000 ~ 16,000) 를 사용하였다.

[0132] 아미노 수지 (B) 로서, 메틸화멜라민 수지 (올넥스 재팬 주식회사 제조, 제품명 「사이멜 303LF」) 를 사용하였다.

[0133] 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 로서, 폴리에테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산 (빅케미·재팬 주식회사 제조, 제품명 BYK-377) 을 사용하였다.

[0134] 산 촉매로서, p-톨루엔술포산을 사용하였다. 또한, p-톨루엔술포산은, 메탄올과 이소프로필알코올의 혼합 용매 (질량비 = 메탄올/이소프로필알코올 = 41.2/9.4) 를 사용하여, 고형분 농도가 50 질량% 가 되도록 희석한 용액 상태에서 사용하였다.

[0135] 상기한 페녹시 수지 80 질량부와, 상기한 메틸화멜라민 화합물 20 질량부와, 상기한 변성 실리콘 수지 1 질량부와, p-톨루엔술포산 3.0 질량부를 혼합 (고형분비) 하여 박리제 조성물을 얻었다.

[0136] 얻어진 박리제 조성물을, 톨루엔, 메틸에틸케톤 및 시클로헥사논의 혼합 용매 (질량비 4 : 5 : 1) 를 사용하여

고형분 농도가 4.3 질량% 가 되도록 희석하고, 용액의 형태로써, 박리제 조성물의 도포액으로 하였다.

- [0137] 얻어진 박리제 조성물의 도포액을, 마이어 바를 사용하여, 두께 50 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (미츠비시 케미컬 주식회사 제조, 제품명 : 다이아 포일 T-100) 의 편면에 도포하여, 도막을 형성하였다.
- [0138] 이어서, 당해 도막을, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분간 건조시킴으로써 경화시키고, 두께 200 nm 의 박리층을 형성하여, 박리 시트를 얻었다.
- [0139] <실시에 2>
- [0140] 실리콘 화합물 (C) 의 사용량을 5 질량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0141] <실시에 3>
- [0142] 실리콘 화합물 (C) 로서, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산 (빅케미·재팬 주식회사 제조, 제품명 BYK-375) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0143] <실시에 4>
- [0144] 실리콘 화합물 (C) 로서, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산 (빅케미·재팬 주식회사 제조, 제품명 BYK-370) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0145] <실시에 5>
- [0146] 실리콘 화합물 (C) 로서, 측사슬형 카르비놀 변성 실리콘 오일 (신에츠 화학 공업 주식회사 제조, 제품명 X-22-4039) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0147] <실시에 6>
- [0148] 실리콘 화합물 (C) 로서, 양 말단형 카르비놀 변성 실리콘 오일 (신에츠 화학 공업 주식회사 제조, 제품명 KF-6003) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0149] <실시에 7>
- [0150] 페녹시 수지 (A) 의 사용량을 50 질량부로 변경하고, 멜라민 수지 (B) 의 사용량을 50 질량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0151] <실시에 8>
- [0152] 페녹시 수지 (A) 의 사용량을 20 질량부로 변경하고, 멜라민 수지 (B) 의 사용량을 80 질량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0153] <실시에 9>
- [0154] 페녹시 수지 (A) 로서, DIC 주식회사 제조, 제품명 EXA-123 (T_g : 90 $^{\circ}\text{C}$) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0155] <실시에 10>
- [0156] 페녹시 수지 (A) 로서, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조, 제품명 4275 (T_g : 68 $^{\circ}\text{C}$) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0157] <실시에 11>
- [0158] 페녹시 수지 (A) 로서, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조, 제품명 1255 HX30 (T_g : 85 $^{\circ}\text{C}$) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0159] <비교예 1>
- [0160] 실리콘 화합물 (C) 를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.
- [0161] <비교예 2>
- [0162] 멜라민 수지 (B) 의 사용량을 100 질량부로 변경하고, 페녹시 수지 (A) 를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다.

- [0163] <비교예 3>
- [0164] 1 질량부의 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 대신에, 5 질량부의 페닐 변성 실리콘 수지 (신에츠 화학공업 주식회사 제조, 제품명 KF-54) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 박리 시트를 얻었다. 상기 페닐 변성 실리콘 수지는, 실질적으로 가교성 관능기를 갖지 않고, 비가교성의 실리콘 화합물이다.
- [0165] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3 의 박리 시트에 대해서, 아래의 측정 및 평가를 실시하였다.
- [0166] [박리력의 측정]
- [0167] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3 의 박리 시트의 박리층 상에, 폭 20 mm 의 폴리에스테르 점착 테이프 (닛토전공 주식회사 제조, 품번 : No.31B) 를, 2 kg 롤러를 사용하여 첩부하여 박리력 측정용의 샘플을 제작하였다.
- [0168] 첩부 완료부터 30 분 경과 후에, 얻어진 샘플을 만능 인장 시험기 (주식회사 시마즈 제작소 제조, 상품명 : 오토그래프 AGS-20NX) 에 고정시키고, JIS K6854 : 1999 에 준거하여, 180° 방향으로 인장 속도 0.3 m/분의 속도로 박리층으로부터 점착 테이프를 박리시킴으로써, 박리 시트의 박리력 (mN/20 mm) 을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0169] [내실리콘 이행성]
- [0170] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3 의 박리 시트의 박리층 상에, 아크릴 점착 테이프 (닛토전공 주식회사 제조, 제품명 「31B 테이프」) 의 점착면을 첩부한 후, 실온 23 °C, 습도 50 % 의 분위기 하에 24 시간 정지 (靜置) 하였다. 그 후, 박리 필름을 박리하여 노출된 점착 테이프의 점착면에 대해서, X 선 광 전자 분광 분석법 (XPS) 에 의해서 측정되는 규소 원자 (Si), 탄소 원자 (C) 및 산소 원자 (O) 의 양 (XPS 카운트수) 에 기초하여, 하기의 식에 의해서 규소 원자 비율 (원자%) 을 산출하고, 박리층으로부터 점착 테이프에 대한 실리콘의 이행량을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0171]
$$\text{규소 원자 비율 (원자\%)} = \frac{[\text{Si 원소량}]}{[\text{C 원소량}] + [\text{O 원소량}] + [\text{Si 원소량}]} \times 100$$
- [0172] 그리고, 아래의 기준으로 박리층의 내실리콘 이행성을 판정하였다.
- [0173] A ... 규소 원자 비율이 1.00 원자% 미만
- [0174] C ... 규소 원자 비율이 1.00 원자% 이상
- [0175] [내결성]
- [0176] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3 에 기재된 도공액을, 건조 후의 막두께가 1 μm 가 되도록 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 편면에 도공하였다. 가로세로 10 cm 의 시험편을 잘라내고, 120 °C 에서 24 시간 보관하였다. 이어서, 수평인 대 (臺) 상에 이 시험편을 놓고, 당해 시험편의 4 곳 귀퉁이의 들뜸을 측정하여, 아래의 기준으로 내결성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0177] S : 들뜸의 평균이 1 mm 미만
- [0178] A : 들뜸의 평균이 1 mm 이상 3 mm 미만
- [0179] B : 들뜸의 평균이 3 mm 이상 5 mm 미만
- [0180] C : 들뜸의 평균이 5 mm 이상
- [0181] [내용제성의 평가]
- [0182] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3 의 박리 시트의 박리층 상에, 메틸에틸케톤을 함침시킨 부직포 (아사히 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : 뱀코트) 를 놓고, 상방으로부터 100 g 하중을 가하여 5 회 불식 (拂拭) 하였다. 육안으로 박리층 표면을 관찰하여, 박리층 표면에 변화가 없으면 「A」, 박리층 표면이 흠집 등으로 백화되어 있으면 「C」 로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	폐녹시 수지 (A)		아미노 수지 (B)		가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C)		박리력 [mN/20mm]	내실리콘 이행성	내결성	내용제성
	종류	Tg [°C]	종류	질량부	종류	질량부				
실시예1	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	BYK-377	1	1786	A	S	A
실시예2	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	BYK-377	5	134	A	S	A
실시예3	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	BYK-375	1	3235	A	S	A
실시예4	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	BYK-370	1	4520	A	S	A
실시예5	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	X-22-4039	1	95	A	S	A
실시예6	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	KF-6003	1	55	A	S	A
실시예7	YX7200B35	150	Cymel303LF	50	BYK-377	1	725	A	A	A
실시예8	YX7200B35	150	Cymel303LF	80	BYK-377	1	774	A	B	A
실시예9	EXA-123	90	Cymel303LF	20	BYK-377	1	1040	A	S	A
실시예10	4275	68	Cymel303LF	20	BYK-377	1	875	A	S	A
실시예11	1255HX30	85	Cymel303LF	20	BYK-377	1	980	A	S	A
비교예1	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	-	-	7121	A	S	A
비교예2	-	-	Cymel303LF	100	BYK-377	1	1194	A	C	A
비교예3	YX7200B35	150	Cymel303LF	20	KF-54 ^{*1}	5	32	C	S	A

*1: 가교성 관능기를 갖고 있지 않는 실리콘

[0183]

[0184] 표 1로부터, 아래의 것을 알 수 있다.

[0185] 특정한 유리 전이 온도를 갖는 폐녹시 수지 (A) 와, 아미노 수지 (B) 와, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하는 박리제 조성물로 형성된 박리층을 갖는 실시예 1 ~ 11 의 박리 시트는, 박리력을 여러 가지의 값으로 설정할 수 있고, 다양한 용도에 대응할 수 있는 것이다. 또, 실시예 1 ~ 11 의 박리 시트는 내용제성도 우수하다. 또한, 실시예 1 ~ 11 의 박리 시트는, 폐녹시 수지 (A) 와 아미노 수지 (B) 의 함유 비율에 따라서 약간의 변화는 있지만, 결의 발생이 억제되어 있다. 그리고 또, 실시예 1 ~ 11 의 박리 시트는, 적당한 박리력을 가지면서, 실리콘의 이행이 양호하게 억제되어 있다.

[0186] 이에 비해서, 가교성 관능기를 갖는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하지 않는 박리제 조성물로 형성된 박리층을 갖는 비교예 1 의 박리 시트는, 박리력이 지나치게 커서 적용 가능한 용도가 매우 희박해진다. 또, 폐녹시 수지 (A) 를 함유하지 않는 박리제 조성물로 형성된 박리층을 갖는 비교예 2 의 박리 시트는, 큰 결을 발생시키고 있다. 또한, 가교성 관능기를 갖지 않는 실리콘 화합물 (C) 를 함유하는 박리제 조성물로 형성된 박리층을

갖는 비교예 3의 박리 시트는, 점착 테이프로 많은 실리콘 화합물이 이행하고 있다.

[0187] 산업상 이용가능성

[0188] 본 발명의 박리 시트는, 점착 시트 등의 각종 점착체의 보호 시트로서 사용 가능하고, 또, 각종 수지 시트, 세라믹 그린 시트, 합성 피혁, 각종 복합 재료 등을 제작할 때의 공정 필름으로서도 사용 가능하다. 또, 본 발명의 박리 시트는, 박리층이, 가교성 관능기를 갖는 실리콘을 함유하는 박리제 조성물의 경화물을 함유하고 있어, 박리력을 적절히 설정할 수 있고, 내용제성이 우수하고, 켈의 발생이 억제되며, 또한 실리콘 화합물이, 박리층으로부터 박리층에 접하는 부재로 이행하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 각종 전자 기기용의 박리 시트 또는 전자 부품의 제조 공정에 있어서, 전자 부품의 조립시의 임시 고정이나 부품의 내용 표시 등의 점착 시트 용의 박리 시트로서도 바람직하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0189] 1 : 박리 시트

10 : 기재

11 : 박리층

도면

도면1

